# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 2003-241230

Laid-Open Date: August 27, 2003

Application No. 2002-241787

Application Date: August 22, 2002

Applicant: Fuji Xerox Co., Ltd.

Title: Particles for Display Device, Image Display Medium Using the Same, and Image Forming Device

Object:

To provide particles for display device with reduced cohesive strength between particles and decreased specific gravity of particles, and to provide an image display medium, whose driving voltage can be set lower, and which can ensure a stable display image for a long period even under external impact or long-time standing, and an image forming device.

Means for solution:

Particles for a display device which can be positively or negatively charged and have a color, and in which polymer particles can be incorporated. An image display medium, which comprises a pair of opposed substrates and a group of particles comprising at least two or more kinds of particles, the group being enclosed in a gap between the pair of substrates, wherein at least one of the two or more kinds of particles can be positively charged and at least one of the other particles can be negatively charged, and the particles which can be positively charged and the particles which can be negatively charged have colors that are different from each other, and at least one of the particles which can be positively charged and the particles which can be negatively charged is said particles for a display device, and an image forming device.

### (19)日本国特許庁 (JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2003 — 241230

(P2003-241230A)

(43)公開日 平成15年8月27日(2003.8.27)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FΙ

テーマコート' (参考)

G02F 1/167

G02F 1/167

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全16頁)

(21)出願番号 特願2002-241787(P2002-241787)

(22) 出願日 平成14年8月22日(2002.8.22)

(31)優先権主張番号 特願2001-378844(P2001-378844)

(32)優先日 平成13年12月12日(2001.12.12)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 平岡 智

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

(72)発明者 山本 保夫

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

(54) 【発明の名称】表示デバイス用粒子及びそれを用いた画像表示媒体、並びに画像形成装置

#### (57)【要約】

【課題】

示デバイス用粒子を提供すること、駆動電圧を低く設定でき、外部からの衝撃及び長時間の静置よっても長期に渡って安定な表示画像を確保することのできる画像表示媒体、及び画像形成装置を提供することを目的とする。 【解決手段】 正又は負に帯電し得る性質及び色彩を有すると共に、ボリマー微粒子が内在することを特徴とする表示デバイス用粒子。対向配置された一対の基板と、該一対の基板間の空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群と、からなり、該2種類以上の粒子が、そのうちの少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色彩を有する画像表示媒体であって、前記正負に帯電し得る双方の粒子のうち少なくとも一方が、上記表示デバイス用粒子であることを特徴とする画像表示媒体、及び画像形成装置。

粒子間の凝集力、及び、比重が低減された表

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正又は負に帯電し得る性質及び色彩を有すると共に、ポリマー微粒子が内在することを特徴とする表示デバイス用粒子。

1

【請求項2】 前記ポリマー微粒子の一部又は全部が、中空粒子からなることを特徴とする請求項1に記載の表示デバイス用粒子。

【請求項3】 前記色彩を発現させる色材が、顔料試験方法JIS K 5101に基づいて得られる、耐光性の色差 ( $\Delta E^*$  a b) が0. 2以内であり、耐熱性の色差 10 ( $\Delta E^*$  a b) が200℃以上において0. 2以内である顔料からなることを特徴とする請求項1に記載の表示デバイス用粒子。

【請求項4】 対向配置された一対の基板と、該一対の基板間の空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群と、からなり、該2種類以上の粒子が、そのうちの少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色彩を有する画像表示媒体であって、

前記正負に帯電し得る双方の粒子のうち少なくとも一方が、ポリマー微粒子を内在する表示デバイス用粒子であることを特徴とする画像表示媒体。

【請求項5】 前記ポリマー微粒子の一部又は全部が、中空粒子からなることを特徴とする請求項4に記載の画像表示媒体。

【請求項6】 前記色彩を発現させる色材が、顔料試験 方法JIS K 5101に基づいて得られる、耐光性の 色差(ΔE\* a b)が0.2以内であり、耐熱性の色差 (ΔE\* a b)が200℃以上において0.2以内であ 30 る顔料からなることを特徴とする請求項4に記載の画像 表示媒体。

【請求項7】 前記正負に帯電し得る粒子の一方が、白色であることを特徴とする請求項4に記載の画像表示媒体。

【請求項8】 前記白色である粒子が色材を含み、該色材が酸化チタンであることを特徴とする請求項7に記載の画像表示媒体。

【請求項9】 前記酸化チタンが、異なる粒子径を有する2種類以上のものからなることを特徴とする請求項8 40 に記載の画像表示媒体。

【請求項10】 対向配置された一対の基板と、該一対の基板間の空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群と、からなり、該2種類以上の粒子が、そのうちの少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色彩を有し、該正負に帯電し得る双方の粒子のうち少なくとも一方が、ボリマー微粒子を内在する表示デバイス用粒子である画像表示媒体に、画像を形成する画像形成装置であって、

前記一対の基板間に、画像に応じた電界を発生させる電界発生手段を備えたことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、繰り返し書き換えが可能な画像表示媒体、及びそれ用いられる表示デバイス用粒子、並びに画像形成装置に関するものである。 【0002】

【従来の技術】従来より、繰り返し書き換えが可能な画像表示媒体として、TwistingBall Display(2色塗り分け粒子回転表示)、電気泳動、磁気泳動、サーマルリライタブル媒体、メモリ性を有する液晶などの表示技術が提案されている。前記表示技術は、画像のメモリ性には優れるが、表示面を紙のような白色表示とすることができず、コントラストが低いという問題があった。

【0003】上記のような問題を解決するトナーを用いた表示技術として、導電性着色トナーと白色粒子を対向する電極基板間に封入し、非表示基板の電極内側表面に設けた電荷輸送層を介して導電性着色トナーへ電荷を注入し、電荷注入された導電性着色トナーが非表示基板に対向して位置する表示基板側へ、電極基板間の電界により移動し、導電性着色トナーが表示側の基板内側へ付着して導電性着色トナーと白色粒子とのコントラストにより画像表示する表示技術が提案されている(Japan

Hardcopy '99 論文集、p249-25 2)。本表示技術は、画像表示媒体が全て固体で構成されており、白と黒(色)の表示を原理的に100%切り替えることができる点で優れている。しかし、上記技術では、非表示基板の電極内側表面に設けた電荷輸送層に接しない導電性着色トナー、また、他の導電性着色トナーから孤立している導電性着色トナーが存在し、これらの導電性着色トナーは、電荷が注入されないために電界によって移動せずにランダムに基板内に存在するため、濃度コントラストが低くなってしまうという問題がある。

【0004】このような問題を改善する目的で、特願2000-165138号明細書には、一対の基板と、印加された電界により前記基板間を移動可能に前記基板の間に封入されると共に、色彩及び帯電特性が異なる複数種類の粒子群と、を含む画像表示媒体が提案されている。この提案によれば、高い白色度と濃度コントラストが得られる。この提案の粒子の構成は、白黒画像の表示に必要な印加電圧が数百ボルトであり、この電圧を低減することにより駆動回路の設計の自由度を拡大することが可能となった。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、駆動に 用いる印加電圧を低減させることは、基板と粒子との間 50 の引力を低下させることになり、外部からの衝撃及び長

時間の静置により、粒子が基板から剥がれ落ちてしまうという問題を有していた。特に、質量の大きな色材を含有する比重の大きい粒子を用いると、その比重と粒子間の凝集のため基板との剥離性はより高くなり、安定した表示画像を保持することが困難となるという課題を有していた。

【0006】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、粒子間の凝集力、及び、比重が低減された表示デバイス用粒子を提供することである。また、本 10 発明の他の目的は、駆動電圧を低く設定できると共に、外部からの衝撃及び長時間の静置よっても長期に渡って安定な表示画像を確保することのできる画像表示媒体、及びそれを用いた画像形成装置を提供することである。 【0007】

【課題を解決するための手段】発明者らは、鋭意研究の結果、粒子間の凝集力、及び、比重の大きい粉体による基板表面との付着力の減衰に着目し、これらを適切なものに改善することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明に想到するに至った。

【0008】本発明の表示デバイス用粒子は、正又は負 に帯電し得る性質及び色彩を有すると共に、ポリマー微 粒子が内在することを特徴とする。また、前記ポリマー 微粒子の一部又は全部が、中空粒子からなることが好ま しい。本発明の表示デバイス用粒子は、比較的、比重の 小さいポリマー微粒子を内在させ、色彩を形成する色材 の添加量を低減させることにより、粒子の比重を低下さ せることができる。特に、内在させるポリマー微粒子を 中空粒子にすることで、比重をより低く設定することが できる。更に、前記色彩を発現させる色材が、顔料試験 30 方法JIS K 5101に基づいて得られる、耐光性の 色差 (ΔE\* ab) が0. 2以内であり、耐熱性の色差 (∆E\* ab)が200℃以上において0.2以内であ る顔料からなることが好ましい。このような顔料を用い ることで、表示デバイス用粒子の用途の拡大が可能とな る。

【0009】また、本発明の画像表示媒体は、対向配置された一対の基板と、該一対の基板間の空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群と、からなり、該2種類以上の粒子が、そのうちの少なくとも1 40種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色彩を有する画像表示媒体であって、前記正負に帯電し得る双方の粒子のうち少なくとも一方が、ポリマー微粒子を内在する表示デバイス用粒子であることを特徴とする。また、前記ポリマー微粒子の一部又は全部が、中空粒子からなることが好ましい。更に、前記色彩を発現させる色材が、顔料試験方法JISK 5101に基づいて得られる、耐光性の色差(ΔE\* ab)が0.2以内であり、耐熱性の色差(ΔE\* ab)が200℃以50

上において0.2以内である顔料からなることが好ましい

【0010】本発明においては、前記正負に帯電し得る 粒子が相互に異なる色彩であり、かつ、少なくとも一方 の粒子の比重が小さいこと重要である。色が異なること で、前記正に帯電し得る粒子群からなる画像部位と、前 記負に帯電し得る粒子群からなる画像部位と、の間に濃 度コントラストが得られる。また、粒子の比重を低下さ せることで、その粒子と基板との吸着性を高めることが できる。このため、画像表示に必要な駆動電圧も低減す ることが可能であり、かつ、外部からの衝撃及び長時間 の静置よっても長期に渡って安定な表示画像を確保する ことも可能となる。また、耐光性及び耐熱性に優れた顔 料を含む表示デバイス用粒子を備えることで、本発明の 画像表示媒体は、例えば、バックライト方式を用いたディスプレイとして好適に使用される。

【0011】本発明の画像表示媒体においては、前記正 負に帯電し得る粒子の一方が、白色であることが望まし い。少なくともどちらか一方の粒子を白色にすること で、他方の粒子の着色力、濃度コントラストを向上する ことができる。また、当該白色の粒子は、色材を含み、 該色材が酸化チタンであることが望ましい。酸化チタン を使用することにより、可視光の波長の範囲において、 隠蔽力を高くでき、より一層のコントラストを向上でき る。更に、当該酸化チタンは、分散性と隠蔽性との関係 から、異なる粒子径を有する2種類以上のものからなる ことが好ましい。

【0012】本発明の画像形成装置は、対向配置された一対の基板と、該一対の基板間の空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒子からなる粒子群と、からなり、該2種類以上の粒子が、そのうちの少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色彩を有し、該正負に帯電し得る双方の粒子のうち少なくとも一方が、ポリマー微粒子を内在する表示デバイス用粒子である画像表示媒体に、画像を形成する画像形成装置であって、前記一対の基板間に、画像に応じた電界を発生させる電界発生手段を備えたことを特徴とする。

[0013]

【発明の実施の形態】以下、本発明の表示デバイス用粒子及びそれを用いた画像表示媒体、並びに画像形成装置について詳細に説明する。

[本発明の表示デバイス用粒子の構成] 本発明の表示デバイス用粒子は、正又は負に帯電し得る性質及び色彩を有すると共に、ポリマー微粒子が内在することを要する。本発明の表示デバイス用粒子は、少なくとも、ポリマー微粒子、色材及び樹脂から構成される。また、必要に応じて帯電制御剤が含まれてもよく、色材が帯電制御剤を兼ねる構成であってもよい。

【0014】本発明の表示デバイス用粒子は、比較的、

比重の小さいポリマー微粒子を表示デバイス用粒子に内 在させ、かつ、比重の大きい色材の含有量を低減させる ことで、表示デバイス用粒子全体の比重を低減させるこ とができる。つまり、表示デバイス用粒子の中で、比重 に対して最も影響を及ぼす色材の一部を、比重の小さい ポリマー微粒子に置換することで、表示デバイス用粒子 全体の比重を低減させることができる。これにより、本 発明の表示デバイス用粒子は、比重が低減されると共 に、分子間の凝集性も低減することができ、更に、内在 するポリマー微粒子の光散乱により、色材の含有量を低 10 減させても、光学的反射濃度を高く設定することが可能 である。

【0015】(ポリマー微粒子)ポリマー微粒子として は、従来公知のポリマーを使用することができるが、併 用する色材よりも比重の低いものを使用することが好ま しく、また、ポリマー微粒子自身が色彩を有する場合、 併用する色材が有する色彩を考慮して、適宜、選択して 使用することが好ましい。更に、併用する樹脂として は、後述するものを使用することができるが、メタクリ ル系、又は、アクリル系樹脂が好ましく用いられる。ポ 20 リマー微粒子としては、具体的には、例えば、ポリスチ レン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、尿素ホリマリ ン樹脂、スチレン・アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、 ポリ弗化ビニリデン樹脂等を単独又は複数組み合わせて 使用することができるが、これらに限定されるものでは ない。これらの樹脂は、架橋構造を有していることが好 ましく、更に、併用する樹脂相よりも屈折率が高いもの であることがより好ましい。

【0016】ポリマー微粒子は、球形、不定形、偏平形 などの形状を有するものを使用することができるが、球 30 形であることがより好ましい。ポリマー微粒子の体積平 均粒子径は、表示デバイス用粒子よりも小さいものであ れば用いることができるが、10μm以下であることが 好ましく、 $5 \mu m$ 以下であることがより好ましい。ま た、粒度分布はシャープなものがよく、より好ましく は、単分散であることが好ましい。

【0017】更に、より小さい比重の表示デバイス用粒 子を作製する観点から、ポリマー微粒子の一部又は全部 が、中空粒子からなることが好ましい。かかる中空粒子 の体積平均粒子径は、表示デバイス用粒子よりも小さい 40 法JIS K 5101に基づいて得られる、耐光性の色 ものであれば用いることができるが、10μm以下であ ることが好ましく、5μm以下であることがより好まし い。特に、中空粒子の場合、光の散乱の観点から、体積 平均粒子径は、 $0.1 \sim 1 \mu m$ であることが更に好まし く、 $0.2\sim0.5\mu m$ であることが特に好ましい。こ こで、「中空粒子」とは、粒子内部に空隙を有するもの を指す。空隙は10~90%であることが好ましい。ま た、「中空粒子」は、中空のカプセル状態のものであっ ても、粒子の外壁が多孔質状態のものであってもよい。

ものは外殻部の樹脂層と粒子内部の空気層との界面にお ける屈折率の差、外壁が多孔質状態のものは外壁と空洞 の間の屈折率の差、によって起こる光の散乱を利用して 白色度を上げること、及び隠蔽性を高めることがができ るため、白色の表示デバイス用粒子に内在させることが 特に好ましい。

【0019】本発明の表示デバイス用粒子において、ポ リマー微粒子の添加量は、表示デバイス用粒子全体に対 して、1~40質量%の範囲であることが好ましく、1 ~20質量%の範囲であることがより好ましい。ポリマ ー微粒子の添加量が1質量%より少ない場合には、ボリ マー微粒子の添加による比重の低減の作用が現われずら い場合がある。また、ポリマー微粒子の添加量が40質 量%より多い場合には、好ましい形態の表示デバイス用 粒子を作製する際における分散性等の製造性が劣る場合 がある。

【0020】(色材)色材としては、以下のものが挙げ られる。黒色系の色材としては、カーボンブラック、チ タンプラック、磁性粉、オイルプラック等有機、無機系 の染・顔料系の黒色材が挙げられる。白色系の色材とし ては、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、 亜鉛華、鉛白、硫化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化珪 素、酸化ジルコニウム等の白顔料が挙げられる。

【0021】その他、有彩色の色材としては、フタロシ アニン系、キナクリドン系、アゾ系、縮合系、不溶性レ 一キ顔料、無機酸化物系の染・顔料を使用することがで きる。具体的には、アニリンブルー、カルコイルブル ー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デユポン オイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロ リド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキ サレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レ ッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、 C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメン ト・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー1 5:3等が代表的なものとして好適に挙げられる。これ らの染・顔料は、必要に応じて、分散性改良のための表 面処理等が施されてもいてもよい。

【0022】また、有彩色の色材としては、顔料試験方 差  $(\Delta E^* a b)$  が 0.2 以内であり、耐熱性の色差  $(\Delta E^* a b)$  が 200 ℃以上において 0.2 以内であ る顔料(以下、適宜、特定顔料と称する)を用いること が特に好ましい。この特定顔料は、上記のように、光や 熱に対して変色しないという、高い耐光性及び耐熱性を 有する。なお、この特定顔料は、高度な演色性を得るた めに非常に細かく分散されることにより、塗料やインキ などの一般的に用いられている有機顔料に比べ、例え ば、バックライト方式を用いたディスプレイなどの用途 【0018】また、中空粒子は、中空のカプセル状態の 50 において、要求された透明性が確保され、更に鮮やかな

色彩が得られるという優れた長所を有する。

【0023】有彩色の特定顔料としては、カラーフィル ター用の顔料などがあり、400nm~500nmの範 囲に極大の吸収波長を持つ青色顔料、500nm~60 0 nmの範囲に極大の吸収波長を持つ緑色顔料、及び6 00nm~700nmの範囲に極大の吸収波長を持つ赤 色顔料などが挙げられる。より具体的には、青色顔料の 例としては、C. I. ピグメント・ブルー15 (15: 3、15:4、15:6など)、21、22、60、6 4など、緑色顔料の例としては、C. I. ピグメント・ 10 れる。 グリーン7、10、36、47など、赤色顔料の例とし ては、C. I. ピグメント・レッド 9、 97、 122、 123, 144, 149, 166, 168, 177, 1 80、192、215、216、224などが挙げられ る。

【0024】この特定顔料は、マスターパッチ顔料とし て用いられることが好ましい。ここで、マスターバッチ とは、色材配合の経済性、色材の分散及び均一性の向 上、更には、射出、押し出し成形、計量等の容易性など を改善することを目的として考え出された、最終成形物 20 (本発明では、表示デバイス用粒子) に対する予備的混 合物であり、原料樹脂に所望の色彩を有する顔料を高濃 度(通常、5~50質量%)で混合、混練し、ペレット 状(又はフレーク状、板状)に加工されたものを指す。 【0025】マスターパッチ顔料に用いられる原料樹脂 としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロ スチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル 酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、ア クリル酸nープチル、アクリル酸イソプチル、アクリル 酸 n - オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 2 - 30 エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸 メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、 メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メ タクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタ クリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリ ル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル アミド、メタクリルアミド、アクリル酸グリシジル、メ タクリル酸グリシジル、アクリル酸、メタクリル酸、2 - ビニルピリジン等のラジカル重合性単量体のホモ重合 体及び共重合体、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、 エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0026】マスターバッチ顔料の製造方法を以下に示 す。まず、上記特定顔料と上記原料樹脂とを、有機溶媒 中に粉砕分散させ、顔料分散液を調製する。ここで、粉 砕分散処理には、サンドミル、ボールミル、アトライタ 等の媒体攪拌ミルが使用される。また、粉砕分散処理 は、バッチ式及び連続式のいずれの方式によって行って もよい。その後、この顔料分散液から有機媒媒を除去 し、次いで、粉砕を行って、原料樹脂中に特定顔料が均 一に分散したマスターバッチ顔料を製造する。このよう にして得られたマスターバッチ顔料を用いて、本発明の 表示デバイス用粒子を製造する場合には、マスターバッ チ顔料をモノマー中に添加し、分散させて用いる。

【0027】色材として、帯電制御剤を兼ねるものの構 造としては、電子吸引基或いは電子供与基をもつもの、 金属錯体等のものが挙げられる。その具体例としては、 C. I. ピグメント・バイオレット1、C. I. ピグメ ント・バイオレット3、C. I. ピグメント・バイオレ ット23、C. I. ピグメント・ブラック1等が挙げら

【0028】色材の添加量は、色材の比重を1としたと き、粒子全体に対して1~60質量%の範囲とすること が好ましく、5~50質量%の範囲とすることがより好 ましい。また、色材が特定顔料である場合、色材の比重 を1としたとき、粒子全体に対して1~60質量%の範 囲とすることが好ましく、5~30質量%の範囲とする ことがより好ましい。

【0029】(樹脂)樹脂としては、ポリオレフィン、 ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、 ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、塩化ビ ニル、ポリビニルブチラール、等のポリビニル系樹脂; 塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体;スチレンーアクリル 酸共重合体:オルガノシロキサン結合からなるストレー トシリコン樹脂、及びその変性;ポリテトラフルオロエ チレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンのよ うなフッ素樹脂;ポリエステル、ポリウレタン、ポリカ ーボネート;アミノ樹脂;エポキシ樹脂等が挙げられ る。これらは単独で使用してもよいし、複数の樹脂を混 合して使用してもよい。また、これら樹脂は、架橋させ ていてもよい。更に、樹脂としては、従来の電子写真法 に用いられるトナー用の主要成分として知られる公知の 結着樹脂を、問題なく使用することができる。特に、架 橋成分を含んだ樹脂を用いることが好ましい。

【0030】(その他の添加剤)本発明の表示デバイス 用粒子には、必要に応じて、帯電性を制御するために、 帯電制御剤を添加してもよい。帯電制御剤としては、電 子写真用トナー材料に使用される公知のものが使用で き、例えば、セチルピリジルクロライド、P-51、P -53 (オリエント化学工業製)等の第4級アンモニウ ム塩、サリチル酸系金属錯体、フェノール系縮合物、テ トラフェニル系化合物、カリックスアレン化合物、ま た、酸化金属微粒子、又は、各種カップリング剤によ り、表面処理された酸化金属微粒子を挙げることができ る。

【0031】帯電制御剤としては、無色、低着色力、又 は、含まれる粒子全体の色と同系色であることが望まし い。無色、低着色力、又は、含まれる粒子全体の色と同 系色(つまり、粒子に含まれる色材の色と同系色)の帯 電制御剤を使用することにより、選択される粒子の色相 50 へのインパクトを、低減することができる。ここで、

「無色」とは、色彩を有しないことを意味し、「低着色 力」とは、含まれる粒子全体の色彩に与える影響が小さ いことを意味する。また、「含まれる粒子全体の色と同 系色」とは、それ自身色相を有するものの、含まれる粒 子全体の色と同色ないし、近似した色相であり、結果と して、含まれる粒子全体の色彩に与える影響が小さいも のであることを意味し、例えば、白色顔料を色材として 含有する粒子において、白色の帯電制御剤は、「含まれ る粒子全体の色と同系色」の範疇に含まれる。いずれに しても、帯電制御剤の色としては、「無色」、「低着色 10 力」、「含まれる粒子全体の色と同系色」にかかわら ず、それが含まれる粒子の色が、所望の色となるような ものであればよい。

【0032】帯電制御剤の添加量は、好ましくは0.1 ~10質量%、より好ましくは0.5~5質量%がよ い。また、帯電制御剤の粒子中における分散単位の大き さとしては、体積平均粒子径において、5µm以下のも のが好適に用いられ、1μm以下のものであることが好 ましい。また、粒子中において相溶状態で存在していて もよい。

【0033】本発明の表示デバイス用粒子には、更に、 抵抗調整剤が添加されることが好ましい。抵抗調整剤を 添加することにより、粒子相互間の電荷交換を早くする ことが可能となり、表示画像の早期安定化を達成するこ とが可能となる。ここで抵抗調整剤とは、導電性の微粉 末のことを意味し、特に、電荷交換や、電荷の漏洩を適 度に生じる導電性の微粉末であることが好ましい。抵抗 調整剤を共存させることにより、長期にわたる粒子間摩 擦や、粒子-基板表面間摩擦による粒子の荷電量の増 大、いわゆるチャージアップを回避することが可能とな 30 る。

【0034】抵抗調整剤としては、体積抵抗率が1×1  $0'\Omega$ cm以下、好ましくは、 $1\times10'\Omega$ cm以下の無 機微粉末が好適に挙げられる。具体的には、例えば、酸 化スズ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、各種導電性酸 化物でコートされた微粒子、例えば、酸化スズコートさ れた酸化チタン等などが挙げられる。抵抗調製剤として は、無色、低着色力、又は、含まれる粒子全体の色と同 系色のものであることが好ましい。これらの用語の意義 については、帯電制御剤のところで説明したものと同様 40 である。抵抗調整剤の添加量としては、着色粒子の色を 妨げない範囲であれば問題無く、0.1~10質量%程 度が好ましい。

【0035】本発明の表示デバイス用粒子の粒子径とし ては、一概には言えないが、良好な画像を得るために は、体積平均粒子径が、1~100μm程度が好まし く、 $3 \sim 30 \mu m$ 程度がより好ましく、これらの粒度分 布はシャープなものがよく、より好ましくは、単分散で あることが好ましい。

の表示デバイス用粒子は、懸濁重合、乳化重合、分散重 合などの球状粒子を製造する湿式製法や、従来の不定形 粒子を製造する粉砕分級法等が挙げられる。また、粒子 の形状を揃えるために、熱処理を施すことも好適に行う ことができる。

【0037】また、粒度分布を揃える方法として、分級 操作により、調整することができる。例えば、各種振動 篩、超音波篩、空気式篩、及び湿式篩、遠心力の原理を 使用したローター回転式分級機、風力分級機等が挙げら れるが、これらに限定されるものではない。これらは、 単独、又は、多数組み合わせることにより、所望の粒度 分布に調整できる。特に精密に調整する場合は、湿式篩 を使用するのが好ましい。

【0038】また、粒子形状を制御する方法(形状係数 を制御する方法)としては、次に示す方法等が好適に挙 げられる。例えば、特開平10-10775号公報記載 の溶媒にポリマーを溶解し、着色剤を混合し、無機分散 剤の存在下で水系媒体中に分散し粒子化させる、所謂、 懸濁重合法において、モノマーと相溶性のある(溶媒と 相溶性のない、若しくは、少ない)重合性のない有機溶 媒を添加し、懸濁重合をおこない、粒子を作製、取り出 し、乾燥させる工程で、有機溶媒を除去させる乾燥方法 を適宜選択する方法が好適に挙げられる。この乾燥方法 としては凍結乾燥法が好適に挙げられ、この凍結乾燥法 においては、-10℃ $\sim$ -200℃(好ましくは、-30  $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$  の範囲で行うことが好ましい。ま た、凍結乾燥法は、圧力40Pa以下程度で行うが、特 に、13Pa以下で行うことが好ましい。ここで、有機 溶媒としては、酢酸メチル、酢酸プロピル等のエステル 系溶剤、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチル エチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソ ブチルケトン等のケトン系溶剤、トルエン、シクロヘキ サン等の炭化水素系溶剤、ジクロロメタン、クロロホル ム、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶剤 等が挙げられる。これらの溶媒は、ポリマーを溶解でき ることが好ましく、また、水に溶解する割合が0~30 質量%程度であるものが好ましい。また、工業化を行う に当たり、安全性、コスト及び生産性をも考慮すると、 シクロヘキサンが特に好ましい。

【0039】また、特開2000-292971公報記 載の小粒子を凝集させ、合一させ、所望の粒子径に増大 させる方法、また、従来公知な溶融混練、粉砕、分級法 などで得られた粒子に機械的な衝撃力(例えば、ハイブ リダイザー(奈良機械製作所)、オングミル(ホソカワ ミクロン)、 $\theta$  コンポーザー(徳寿工作所)等)を加え る方法や、加熱させる方法等でも粒子形状を制御させる ができる。

【0040】 [本発明の画像表示媒体の構成] 本発明の 画像表示媒体は、対向配置された一対の基板と、該一対 【0036】 (表示デバイス用粒子の製造方法) 本発明 50 の基板間の空隙に封入された少なくとも2種類以上の粒

を使用することにより、可視光の波長の範囲において、

12

子からなる粒子群と、からなり、該2種類以上の粒子 が、そのうちの少なくとも1種類が正に、他の少なくと も1種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負 に帯電し得る粒子が相互に異なる色彩を有する画像表示 媒体であって、前記正負に帯電し得る双方の粒子のうち 少なくとも一方が、上記本発明の表示デバイス用粒子で あることを特徴とする。

【0041】(2種類以上の粒子からなる粒子群)本発 明における2種類以上の粒子からなる粒子群は、そのう ちの少なくとも1種類(第1の粒子)が正に、他の少な 10 くとも1種類(第2の粒子)が負に帯電し得る性質を有 し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色 彩を有することを特徴とする。

【0042】本発明の画像表示媒体においては、第1の 粒子及び第2の粒子の少なくとも一方の粒子の比重を低 減させることで、上記課題を解決している。即ち、本発 明の画像表示媒体は、第1の粒子及び第2の粒子の少な くとも一方の粒子として、比重を低減させた本発明の表 示デバイス用粒子を用いることで、粒子間の凝集性及び 基板との剥離性を低減させ、安定した表示画像を保持さ 20 せることができる。従って、本発明の画像表示媒体は、 駆動電圧を低く設定できると共に、外部からの衝撃及び 長時間の静置よっても長期に渡って安定な表示画像を確 保することが可能となる。なお、上記説明においては、 正に帯電する第1の粒子と、負に帯電する第2の粒子と が、それぞれ1種類ずつであることを前提とした表現を 用いたが、両者はそれぞれ1種類のみであっても2種類 以上であっても問題なく、2種類以上の場合において も、そのうち一種が本発明の表示デバイス用粒子で構成 されていれば、上記と同様の作用機構により本発明の効 果が発揮される。

【0043】以下、本発明の画像表示媒体において、第 1の粒子及び第2の粒子、つまり正負に帯電し得る双方 の粒子の総称を「表示粒子」と称することとする。かか る表示粒子は、双方が共に上記本発明の表示デバイス用 粒子で構成されていることが好ましいが、以下の示すよ うにポリマー微粒子を内在していない従来公知の粒子を 併用することもできる。併用可能な従来公知の粒子とし ては、少なくとも、色材及び樹脂から構成されるおり、 色材及び樹脂は上記本発明の表示デバイス用粒子と同様 40 のものを用いることができる。また、必要に応じて帯電 制御剤が含まれてもよく、色材が帯電制御剤を兼ねる構 成であってもよいことも同様である。

【0044】本発明の画像表示媒体において、表示粒子 の一方は、白色であることことが好ましく、言い換えれ ば、表示粒子の一方に、白色系の色材を含むことが好ま しい。一方の粒子を白色にすることにより、他方の粒子 の着色力、濃度コントラストを向上することができる。 この時、一方の粒子を白色にするための白色系の色材と

隠蔽力を高くでき、より、一層濃度コントラストを向上 させることができる。白色系の色材として、特にこのま しくは、ルチル型の酸化チタンである。

【0045】本発明に用いられる酸化チタンは、異なる 粒子径を有する2種類以上のものを併用することが好ま しい。酸化チタンは、一般的に、分散性が悪く、分散性 を向上させても、径が大きいものは、比重が重い分、2 次、3次凝集の発生が早く、分散安定性が悪く、隠蔽力 を十分発揮できないという場合があった。一方、粒子径 の小さいものは、光の散乱を十分起こすことができず、 やはり隠蔽力が小さいという場合があった。従って、平 均粒子径の異なる2種類以上の酸化チタンを併用するこ とにより、分散安定性及び隠蔽性の向上の両立をなすこ とが可能となった。

【0046】使用可能な酸化チタンの一次粒子径は、好 ましくは、少なくとも1種類は、光学的に隠蔽性の高い 粒子径である、 $0.1 \mu m \sim 1.0 \mu m$ であるものがよ く、他方の酸化チタンの一次粒子径は、0.1 μm未満 のものが好ましい。また、粒子径の小さい酸化チタンに は、表面処理を実施してもよい。表面処理剤としては、 白色度に影響を与えない範囲で、各種カップリング剤、 有機物を溶媒で溶解させたものが使用できる。

【0047】ここで、酸化チタンを含有する白色の表示 粒子は他の色材を有する表示粒子に比べて特に比重が大 きいため、当該表示粒子として上述の本発明の表示デバ イス用粒子を用いることは特に好ましい。また、かかる 表示デバイス用粒子に内在するポリマー微粒子を中空粒 子にすることで、白色度も高まるため、より高いコント ラストを期待することもできる。なお、本発明は、表示 粒子の一方が白色であることに制限されるものではな い。例えば、表示粒子の一方が黒色であることも可能で ある。この場合は、例えば、黒色の文字と他の色の文字 や記号を切替えて表示するときに特に有効である。

【0048】また、表示粒子においては、そのうち一方 が正に、他方が負に帯電し得る性質を有するように調整 する必要があるが、異なる種類の粒子が衝突したり、摩 擦されたりすることで帯電するときには、両者の帯電列 の位置関係により、一方が正に、他方が負にそれぞれ帯 電する。このため、例えば、上述した帯電制御剤を適宜 選択することにより、この帯電列の位置を適切に調整す ることができる。

【0049】表示粒子の粒度としては、例えば、白色粒 子と黒色粒子の粒子径、及び分布をほぼ同等にすること で、いわゆる2成分現像剤のような大粒子径粒子が小粒 子径粒子に囲まれるという付着状態が回避されるので、 高い白色濃度及び黒色濃度が得られる。変動係数が、1 5%以下程度が好ましく、特に好ましくは、単分散がよ い。小粒子径粒子は大粒子径粒子の周囲に付着して大き しては、酸化チタンが好ましい。色材として酸化チタン 50 な粒子本来の色濃度を下げることがある。また、コント

ラストは白黒粒子の混合比によっても変化することがある。表示粒子の表面積が同等になる程度の混合比率が望ましい。これから大きくずれると比率の多い粒子の色が強くなることがる。但し、同色で濃い色調の表示と淡い色調の表示でコントラストを付けたい場合や、2種類の着色粒子が混合して作り出す色で表示したい場合はこの限りではない。

【0050】(基板)基板は、対向配置された一対のものであり、該一対の基板間の空隙には前記表示粒子が封入される。本発明において、基板とは、導電性を有する 10板状体(導電性基板)であり、画像表示媒体としての機能を持たせるためには、一対の基板のうち少なくとも一方が透明な透明導電性基板であることが必要となる。その際は、当該透明導電性基板が表示基板となる。

【0051】導電性基板としては、基板自体が導電性であっても、絶縁性の支持体表面を導電化処理したものであってもよく、また、結晶であるか非晶質であるかは問わない。基板自体が導電性である導電性基板としては、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、クロム等の金属及びその合金結晶、Si、GaAs、GaP、GaN、SiC、ZnOなどの半導体を挙げることができる。

【0052】絶縁性の支持体としては、高分子フィルム、ガラス、石英、セラミック等を挙げることができる。絶縁性の支持体の導電化処理は、上記基板自体が導電性である導電性基板の具体例で挙げた金属又は金、銀、銅等を、蒸着法、スパッター法、イオンプレーティング法などにより成膜して行うことができる。

【0053】透明導電性基板としては、絶縁性の透明支持体の片面に透明電極が形成された導電性基板、又はそ 30 れ自体導電性を有する透明支持体が用いられる。それ自体導電性を有する透明支持体としては、ITO、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉛、酸化インジウム、ヨウ化銅等の透明導電性材料を挙げることができる。

【0054】絶縁性の透明支持体としては、ガラス、石英、サファイア、MgO、LiF、CaF,等の透明な無機材料、また、弗素樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、エポキシ等の透明な有機樹脂のフィルム又は板状体、更には、オプチカルファイバー、セルフォック光学プレー 40ト等が使用できる。

【0055】上記透明支持体の片面に設ける透明電極としては、ITO、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉛、酸化インジウム、ヨウ化銅等の透明導電性材料を用い、蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等の方法により形成したもの、或いはAl、Ni、Au等の金属を蒸着やスパッタリングにより半透明になる程度に薄く形成したものが用いられる。

【0056】これら基板において、対向する側の表面 スを用いた画像表示媒体10に画像を形成するための画は、前記粒子の帯電極性に影響を及ぼすので、適切な表 50 像形成装置12が示されている。電極403An及び4

面状態の保護層を設けることも好ましい態様である。保 護層は、主に基板への接着性、透明性、及び帯電列、更 には、低表面汚染性の観点から選択することができる。 具体的な保護層の材料としては、例えば、ポリカーボネ ート樹脂、ビニルシリコーン樹脂、フッ素基含有樹脂等 を挙げることができる。樹脂の選択は、使用する粒子の 主モノマーの構成、及び、粒子との摩擦帯電の差が小さ いものが選択される。

14

【0057】 [本発明の画像形成装置の実施の形態] 以下、図面を参照して本発明の画像表示媒体を用いた、本発明の画像形成装置の実施の形態について詳細に説明する。なお、同様の機能を有すものは全図面通して同じ符号を付し、その説明を省略する場合がある。

【0058】-第1実施形態-

図1には、本実施の形態に係る画像表示媒体及び画像表示媒体に画像を形成するための画像形成装置が示されている。第1の実施の形態に係る画像形成装置12は、図1に示すように電圧印加手段201を備えている。画像表示媒体10は、画像が表示される側の表示基板14と該表示基板14と対向する非表示基板16との間に、スペーサ204と黒色粒子18及び白色粒子20とが封入された構成となっている。表示基板14及び非表示基板16には、後述するように透明電極205が付されているが、非表示基板16の透明電極205は接地されており、表示基板14の透明電極205は電圧印加手段201と接続されている。

【0059】次に、画像表示媒体10の詳細について説 明する。画像表示媒体10の外側を構成する表示基板1 4及び非表示基板16には、例えば、50×50×1. 1mmの透明電極ITO付き7059ガラス基板を使用 する。ガラス基板の粒子と接する内側表面206はポリ カーボネート樹脂(PC-Z)で厚さ5μmでコートさ れている。 $40 \times 40 \times 0$ .3 mmのシリコンゴムプレ ート204の中央部を15×15mmの正方形に切り抜 いて空間を形成し、このシリコンゴムプレートを非表示 基板16上に設置する。例えば、体積平均粒子径20μ mの酸化チタン含有の球状白色微粒子20と、例えば、 体積平均粒子径 2 0 μmのカーボン含有球状黒色微粒子 18と、を質量比2対1の割合で混合し、この混合粒子 約15mgを前記シリコンゴムブレートの正方形に切り 抜いた空間にスクリーンを通して振るい落とす。その 後、このシリコンゴムプレートに表示基板14を密着さ せ、両基板間をダブルクリップで加圧保持して、シリコ ンゴムブレートと両基板とを密着させ、画像表示媒体1 0を形成する。

【0060】-第2実施形態-

以下、図面を参照して本発明の第2実施形態を詳細に説明する。図2には、本実施の形態に係る単純マトリックスを用いた画像表示媒体10に画像を形成するための画像形成装置12が示されている。質極403An及び4

,

16

04Bn(nは正数)を単純マトリックス構造にし、電極403An、404Bnによって挟まれた空間に帯電性の異なる複数の粒子群を封入し、波形発生装置402B及び電源402Aにより構成された電界発生装置402、或いは波形発生装置405B及び電源405Aにより構成された電界発生装置405により、各電極403An、404Bnに電位を発生させ、シーケンサ406によって電極の電位駆動タイミングを制御して、各電極の電圧の駆動を制御し、片方の面の電極403A1~Anには1行単位で粒子が駆動できる電界を付与し、他方の面の電極B1~Bnには画像情報に応じた電界を面内同時に付与させることができる。

【0061】図3、図4、図5に図2の任意の面での画像形成部の断面を示す。粒子は、電極面或いは基板面に接触しており、基板の少なくとも一方の面は透明で粒子の色を外部から透過してみることができるものである。電極403A、404Bは、図3、図4に示すように基板に埋めこまれて一体化しても、図5のように基板と分離した形態をとってもよい。上記装置に適宜電界の設定を行なうことにより、単純マトリックス駆動による表示20が可能になる。なお、粒子は電界に対して移動のしきい値を持つものであれば駆動は可能であり、粒子の色、帯電極性、帯電量、などの制限を受けるものではない。

【0062】-第3実施形態-

以下、図面を参照して本発明の第3実施形態を詳細に説明する。第3実施形態は印字電極を用いる画像形成装置である。図6及び図7(A)に示すように、印字電極11は、基板13と、直径が例えば、100μmの複数の電極15とから構成される。画像形成装置12は、印字電極11、対向電極26、電源28等を備えている。ま 30た、複数の電極15は、図7(A)に示すように、表示基板14の片側の面に画像表示媒体10の搬送方向(図中矢印B方向)と略直交する方向(すなわち、主走査方向)に沿って画像の解像度に応じて所定間隔に1列に並べられている。電極15は、図7(B)に示すように正方形でもよいし、図7(C)に示すようにマトリックス状に配置されていてもよい。

【0063】各電極15には、図8に示すように、AC電源17AとDC電源17Bとが接続制御部19を介して接続されている。接続制御部19は、一端が電極15 40に接続され、かつ、他端がAC電源17Aに接続されたスイッチ21Aと、一旦が電極15に接続され、かつ、他端がDC電源17Bに接続されたスイッチ21Bからなる複数のスイッチで構成されている。このスイッチは制御部60によりオンオフ制御され、AC電源17A及びDC電源17Bと電極15とを電気的に接続する。これにより、交流電圧や直流電圧、又は交流電圧と直流電圧とを重畳した電圧を印加することができる。

【0064】次に、第3の実施の形態における作用を説明する。まず、画像表示媒体10が図示しない搬送手段 50

により図中矢印B方向へ搬送され、印字電極11と対向電極26との間に搬送されると、制御部60は、接続制御部19に指示して全てのスイッチ21Aをオンさせる。これにより、すべての電極15にAC電源17Aから交流電圧が印加される。ここで画像表示媒体は、電極を持たない一対の基板内の空間に2種類以上の粒子群が封入された媒体である。

【0065】交流電圧が電極15に印加されると、画像 表示媒体10内の黒色粒子18及び白色粒子20が表示 基板14と非表示基板16との間を往復運動する。これ により、粒子同士の摩擦や粒子と基板との摩擦により黒 色粒子18及び白色粒子20は摩擦帯電され、例えば、 黒色粒子18がプラスに帯電され、白色粒子20は帯電 されないか、又はマイナスに帯電される。なお、以下で は、白色粒子20はマイナスに帯電されるものとして説 明する。そして、制御部60は、接続制御部19に指示 して画像データに応じた位置の電極15に対応するスイ ッチ17Bのみをオンさせ、画像データに応じた位置の 電極15に直流電圧を印加させる。例えば、非画像部に 直流電圧を印加し、画像部には直流電圧を印加しないよ うにする。これにより、電極15に直流電圧が印加され ていた場合、図6に示すように印字電極11が表示基板 14と対向する部分にあったプラスに帯電された黒色粒 子18は、電界の作用により非表示基板16側へ移動す る。また、非表示基板16側にあったマイナスに帯電さ れた白色粒子20は電界の作用により表示基板14側へ 移動する。従って、表示基板14側には白色粒子20の みが現れるため、非画像部に対応する部分に画像は表示 されない。

【0066】一方、電極15に直流電圧が印加されていない場合、印字電極11が表示基板14と対向する部分にあったプラスに帯電された黒色粒子18は、電界の作用に表示基板14側にそのまま維持される。また、非表示基板16側にあったプラスに帯電された黒色粒子18は電界の作用により表示基板14側へ移動する。従って、表示基板14側には黒色粒子18のみが現れるため、画像部に対応する部分に画像が表示される。これにより、表示基板14側には黒色粒子18のみが現れるため、画像部に対応する部分に画像が表示される。

【0067】このようにして、画像に応じて黒色粒子18及び白色粒子20が移動し、表示基板14側に画像が表示される。なお、白色粒子20が帯電されていない場合、黒色粒子18のみが電界の影響を受けて移動する。画像が表示されない部位での黒色粒子18は非表示基板16に移動し、表示基板14側からは白色粒子20によって隠蔽されるため画像の表示は可能である。また、画像表示媒体10の基板間に発生していた電界が消失した後も、粒子固有の付着力により表示された画像は維持される。また、これらの粒子は、基板間に電界が発生すれば再び移動することができるため、画像形成装置12に

より繰り返し画像を表示させることができる。

【0068】このように、空気を媒体として帯電した粒子を電界により移動させるため、安全性が高い。また、空気は粘性抵抗が低いため、高速応答性を満足させることもできる。

【0069】一第4実施形態-

以下、図面を参照して本発明の第4実施形態を詳細に説明する。第4の実施形態は静電潜像担時体を用いる画像形成装置である。図9には、第4実施形態における画像形成装置12が示されている。画像形成装置12は、静 10電潜像形成部22、ドラム状の静電潜像担持体24、対向電極26、直流電圧電源28等を備えている。

【0070】静電潜像形成部22は、帯電装置80、光ビーム走査装置82を備えている。この場合、静電潜像担持体24は、感光体ドラム24を使用することができる。感光体ドラム24は、ドラム状にしたアルミニウムやSUSなどの導電性基体24Aに光導電層24Bを形成したもので、光導電層としては公知の種々の材料を使用することができる。例えば、α-Si、α-Se、As,Se,などの無機光導電性材料や、PVK/TNFな20どの有機光導電性材料を用いることができ、これらはプラズマCVDや蒸着法やディッピング法などにより形成することができる。また必要に応じて電荷輸送層やオーバーコート層等を形成してもよい。

【0071】帯電装置80は、静電潜像担持体24の表面を所望の電位に一様に帯電する。帯電装置80は、感光体ドラム24の表面を任意の電位に帯電させられるものであればよく、本実施の形態では電極ワイヤに高電圧を印加し、静電潜像担持体24との間でコロナ放電を発生させて、感光体ドラム24の表面を一様に帯電するコ30ロトロンを使用したものとする。この他にも、導電性のロール部材、ブラシやフィルム部材等を感光体ドラム24に接触させ、これに電圧を印加して感光体ドラム表面を帯電するものなど、公知の種々の帯電器を使用することができる。

【0072】光ビーム走査装置82は、帯電された静電潜像担持体24の表面を画像信号に基づいて微小スポット光を照射し、静電潜像担持体24上に静電潜像を形成する。光ビーム走査装置82は、画像情報にしたがって感光体ドラム24表面に光ビームを照射し、一様に帯電40された感光体ドラム24上に静電潜像を形成するものであればよく、本実施の形態ではポリゴンミラー84、折り返しミラー86、図示しない光源やレンズ等を備えた結像光学系により、所定のスポット径に調整されたレーザビームを画像信号に応じてオンオフさせながらポリゴンミラー84によって感光体ドラム24の表面を光走査させるROS(RasterOutputScanner)装置とする。この他にもLEDを所望の解像度に応じて並べたLEDへッド等を使用してもよい。なお、静電潜像担持体24の導電性基体24Aは接地されてい50

る。また、静電潜像担持体24は、図中矢印A方向へ回 転する。

【0073】対向電極26は、例えば、弾性を有した導電性ロール部材で構成されている。これにより、画像表示媒体10とより密着させることができる。また、対向電極26は、静電潜像担持体24と図中矢印B方向へ図示しない搬送手段により搬送される画像表示媒体10を挟んで対向した位置に配置されている。対向電極26は、直流電圧電源28が接続されている。対向電極26は、この直流電圧電源28によりバイアス電圧VBが印加される。この印加するバイアス電圧VBが印加される。この印加するバイアス電圧V。は、例えば、図10に示すように、静電潜像担持体24上の正の電荷が帯電した部分の電位をV』、帯電されていない部分の電位をV」とした場合、両者の中間の電位となるような電圧とする。また、対向電極26は矢印C方向に回転する。

【0074】次に、第4実施形態における作用を説明する。静電潜像担持体24が図9において矢印A方向に回転開始されると、静電潜像形成部22により静電潜像担持体24上に静電潜像が形成される。一方、画像表示媒体10は、図示しない搬送手段により図中矢印B方向へ搬送され、静電潜像担持体24と対向電極26との間に搬送される。

【0075】ここで、対向電極26は図10に示すようなバイアス電圧V<sub>B</sub>が印加されており、対向電極26と対向する位置の静電潜像担持体24の電位はV<sub>H</sub>となっている。このため、静電潜像担持体24の表示基板14と対向する部分が正の電荷で帯電されていた場合(非画像部)で、かつ表示基板14の静電潜像担持体24と対向する部分に黒色粒子18が付着していた場合には、正に帯電している黒色粒子18は、表示基板14側から非表示基板16側へ移動し、非表示基板16に付着する。これにより、表示基板14側には白色粒子20のみが現れるため、非画像部に対応する部分に画像は表示されない。

【0076】一方、静電潜像担持体24の表示基板14 と対向する部分が正の電荷で帯電されていない場合(画 像部)で、かつ非表示基板16の対向電極26と対向す る部分に黒色粒子18が付着していた場合には、対向電 極26と対向する位置の静電潜像担持体24の電位はV しとなっているので、帯電された黒色粒子18は、非表 示基板16側から表示基板14側へ移動し、表示基板1 4に付着する。これにより、表示基板14側には黒色粒 子18のみが現れるため、画像部に対応する部分に画像 が表示される。

【0077】このようにして、画像に応じて黒色粒子18が移動し、表示基板14側に画像が表示される。なお、画像表示媒体10の基板間に発生していた電界が消失した後も、粒子固有の付着力及び粒子と基板間の鏡像50力により表示された画像は維持される。また、黒色粒子

18及び白色粒子20は、基板間に電界が発生すれば再 び移動することができるため、画像形成装置12により 繰り返し画像を表示させることができる。

【0078】このように、対向電極26にバイアス電圧 が印加されているため、黒色粒子18が表示基板14、 非表示基板16の何れの基板に付着している場合であっ ても黒色粒子18を移動させることができる。このた め、黒色粒子18を予め一方の基板側に付着させておく 必要がない。また、コントラスト及び尖鋭度の高い画像 を形成することができる。更に、空気を媒体として帯電 10 した粒子を電界により移動させるため、安全性が高い。 また、空気は粘性抵抗が低いため、高速応答性を満足さ せることもできる。

【0079】以上、図面を参照して本発明の画像表示媒 体を用いた、本発明の画像形成装置の実施の形態につい て説明するしたが、上記表示粒子を用いる以外、これら 実施の形態に限定されるわけではなく、所望に応じた構 成とすることができる。また、粒子の色の組合せを黒、 白としたが、この組合せに限定されるわけではなく、色

<組成>

- ・メタクリル酸シクロヘキシル
- ・酸化チタン1(白色顔料)

(一次粒子径 0. 3 μm、タイペーク C R 6 3 ; 石原産業製)

・ポリマー微粒子

(一次粒子径0.3μm、SX866 (A); JSR製)

・帯電制御剤 ・・・1質量部 (COPY CHARGE PSY VP2038;クラリアントジャパン製

【0082】-分散液Bの調製-

下記下記組成を混合し、分散液Aと同様にボールミルに 30

<組成>

・炭酸カルシウム

・水

【0083】 - 混合液 C の調製 -

下記組成を混合し、超音波機で脱気を10分間行い、つ

<組成>

- ・2%セロゲン水溶液
- ・分散液 B
- ・20%食塩水

【0084】分散液A35gとジピニルベンゼン1g と、重合開始剤AIBNO. 35gとを秤量して充分混 合し、超音波機で脱気を10分行った。この混合液を上 記混合液Cの中に入れ、乳化機で乳化を実施した。次 に、この乳化液を瓶に入れ、シリコーン詮をし、注射針 を使用し、減圧脱気を充分行い、窒素ガスで封入する。 次に、70℃で10時間反応させ粒子を得た。得られた 微粒子粉をイオン交換水中に分散させ、塩酸水で炭酸力 ルシウムを分解させ、ろ過を行った。その後、充分な蒸 留水で洗浄し、目開き: $20 \mu m$ 、 $25 \mu m$ のナイロン 篩にかけ、粒度を揃えた。これを乾燥させ、平均粒子径 50 た。

彩を有する粒子を、必要に応じて、適宜選択することが できる。

[0800]

【実施例】以下、本発明を、実施例を挙げて更に具体的 に説明する。ただし、これら各実施例は、本発明を制限 するものではない。なお、以下の実施例及び比較例にお いては、既述の [本発明の画像形成装置の実施の形態] の項で説明した第1の実施の形態に係る画像表示媒体な いし画像形成装置(図1の構成の画像表示媒体ないし画 像形成装置)を用い、白色粒子20及び黒色粒子(又は 青色粒子) 18の構成を変えることにより、本発明の効 果を確認することとした。このとき、各部材の大きさ、 材質等も既述の [本発明の画像形成装置の実施の形態] の項で説明したものと同様とした。

【0081】(白色粒子-1の作製)

-分散液Aの調製-

下記組成を混合し、10mmΦのジルコニアボールにて ボールミル粉砕を20時間実施して分散液Aを調製し た。

・・・64質量部

・・・25質量部

・・・10質量部

て微粉砕して分散液Bを調製した。

・・・・40質量部

・・・・60質量部

いで乳化機で攪拌して混合液Cを調製した。

· · · 4. 3 g

· · · 8. 5 g

· · · 50g

40 22μmの白色粒子-1 (本発明の表示デバイス用粒 子)を得た。

【0085】(白色粒子-2の作製)分散液Aの代わり に、下記分散液A'を用いた以外は、上記の白色粒子-1の作製と同様にして、白色粒子-2(本発明の表示デ バイス用粒子)を作製した。得られた白色粒子-2の平 均粒子径は $22\mu$ mであった。

【0086】-分散液A'の調製-

下記組成を混合し、10mmΦのジルコニアボールにて ボールミル粉砕を20時間実施して分散液A'を調製し

<組成>

・メタクリル酸シクロヘキシル

・・・64質量部

・酸化チタン1(白色顔料)

・・・25質量部

(一次粒子径0.3μm、タイペークCR63;石原産業製)

・酸化チタン2(白色顔料)

・・・5質量部

22

(一次粒子径 0. 8 μm、STT-30EHJ; チタン工業製)

・ポリマー微粒子(中空粒子)

・・・5質量部

(一次粒子径 0. 3 μm、 S X 8 6 6 (A); J S R 製)

・帯電制御剤

・・・1 質量部

(ボントロンE89;オリエント化学工業製)

【0087】(白色粒子-3の作製)分散液Aの代わり 約1.3倍、白色粒子-2の約1.2倍であった。 に、下記分散液A''を用いた以外は、上記の白色粒子 【0088】-分散液A''の調製--2の作製と同様にして、白色粒子-3を作製した。得 下記組成を混合し、10mmΦのジルコニアボールにて られた白色粒子-3の平均粒子径は21μmであった。 ポールミル粉砕を20時間実施して分散液A''を調製 また、得られた白色粒子-3の比重は、白色粒子-1の

した。

#### <組成>

・メタクリル酸シクロヘキシル

・・・55質量部

・酸化チタン1 (白色顔料)

・・・44質量部

(一次粒子径 0. 3 μm、タイペーク C R 6 3:石原産業製)

・帯電制御剤

・・・1質量部

(COPY CHARGE PSY VP2038;クラリアントジャパン製

【0089】(黒色粒子-1の作製)分散液Aの代わり 【0090】-分散液Kの調製-に、下記分散液Kを用いた以外は、上記の白色粒子-1 下記組成を混合し、10 mm $\Phi$ のジルコニアボールにて の作製と同様にして、黒色粒子-1を作製した。得られ ボールミル粉砕を20時間実施して分散液Kを調製し た黒色粒子-1の平均粒子径は23.2μmであった。

た。

#### <組成>

・メチルメタクリレート

・・・81質量部

・ジエチルアミノエチルメタクリレート

・・・4質量部

・カーボンブラックグラフトポリマー

・・・15質量部

(CX-GLF-0215S; (株) 日本触媒製)

【0091】(黒色粒子-2の作製)分散液Aの代わり に、下記分散液K'を用いた以外は、上記の白色粒子-1の作製と同様にして、黒色粒子-2(本発明の表示デ バイス用粒子)を作製した。得られた黒色粒子-2の平 均粒子径は22. 5 μmであった。

【0092】-分散液K'の調製-

下記組成を混合し、10mmΦのジルコニアボールにて ボールミル粉砕を20時間実施して分散液K'を調製し た。

#### <組成>

・メチルメタクリレート

・・・71質量部

・ジエチルアミノエチルメタクリレート

・・・4質量部

・チタンブラック(黒色顔料)

・・・15質量部

・ポリマー微粒子

・・・10質量部

(一次粒子径3. 0μm、SX8703 (A) - 02; JSR製)

【0093】(青色粒子-1の作製)分散液Aの代わり 【0094】-分散液Lの調製-に、下記分散液しを用いた以外は、上記の白色粒子-1 の作製と同様にして、青色粒子-1(本発明の表示デバ イス用粒子)を作製した。得られた青色粒子-1の平均 粒子径は23μmであった。

下記組成を混合し、10mmΦのジルコニアボールにて ボールミル粉砕を40時間実施して分散液しを調製し た。

#### <組成>

・メチルメタクリレートモノマー

・・・85質量部

・ジエチルアミノエチルメタクリレート

・・・1 質量部

·Pigment Blue 15:3 (青色顔料) ・・・4質量部

(Fastgen Blue 5375;大日本インキ化学工業製)

・ポリマー微粒子

・・・10質量部

(一次粒子径 3. 0 μm、S X 8 7 0 3 (A) - 0 2 : J S R 製)

【0095】 (青色粒子-2の作製) 分散液し中の青色 顔料 (Pigment Blue 15:3) を、本発明 における特定顔料 (Pigment Blue 15:6 (シアニン ブルー 5203; 大日精化製)) に代えた 以外は、上記の青色粒子-1の作製と同様にして、青色 粒子-2 (本発明の表示デバイス用粒子)を作製した。 得られた青色粒子-2の平均粒子径は14.91μmで あった。また、青色粒子-2は、JIS K 5101に 基づく測定により、耐光性に優れていることが確認され た。

【0096】 (青色粒子-3の作製) 分散液し中の青色 顔料 (Pigment Blue 15:3) を下記の製 造方法にて得られたマスターバッチ顔料M, に代えた以 外は、上記の青色粒子-1の作製と同様にして、青色粒 子-3 (本発明の表示デバイス用粒子)を作製した。得 られた青色粒子-3の平均粒子径は13.60μmであ 20 成装置について、以下に示す評価を行った。 った。また、青色粒子-3は、JIS K 5101に基 づく測定により、耐光性に優れていることが確認され た。更に、青色粒子-3を少量とって光学顕微鏡観察を 行ったところ、マスターバッチ顔料Miが均一に分散し ているのが観察された。

【0097】ーマスターバッチ顔料Miの製造ー 青色顔料として、特定顔料(Pigment Blue 15:6(シアニンブルー 5203;大日精化製))3 0部、及び、スチレン/メタクリル酸メチル樹脂40部 を、トルエン30部に混合し、循環バッチ粉砕方式によ って粉砕分散を行った。粉砕分散機として、内容積1リ ットルのアペックスミル(AM-1、コトブキ技研工業 (株) 製)を用い、2時間粉砕処理した後、顔料分散液 を得た。粉砕分散の条件としては、粉砕メディア:直径 2. 0mmのジルコニア、ローター回転数:1700r pm、供給圧力: 1. 0~1. 3 kg/cm<sup>2</sup>であっ た。この顔料分散液から、溶媒を蒸発させて、顔料固形 分約40質量%の顔料樹脂を得た。次いで、粗粉砕して マスターバッチ顔料Mィを得た。

【0098】(青色粒子-4の作製)青色粒子-3の作 40 ことにより、各粒子18,24は表示基板14-非表示 製において用いた青色顔料 (Pigment Blue 15:6 (シアニン ブルー 5203;大日精化製)) を、Fastgen BlueEP-CF (大日本イン キ化学工業製) に代えてマスターバッチ顔料M2 を作製 し、そのマスターバッチ顔料M。を分散液L中の青色顔 料として用いた以外は、上記の青色粒子-1の作製と同 様にして、青色粒子-4(本発明の表示デバイス用粒 子)を作製した。得られた青色粒子-4の平均粒子径は 13. 27 μmであった。また、青色粒子-4は、JI

ることが確認された。更に、青色粒子-4を少量とって 光学顕微鏡観察を行ったところ、マスターバッチ顔料M ,が均一に分散しているのが観察された。

24

【0099】〈実施例1~8、比較例1〉表1に従って 白色粒子、黒色粒子、及び青色粒子をそれぞれ混合し、 10 表示粒子1~9を作製した。この表示粒子1~9を、先 の実施形態で説明した第1の実施の形態に係る画像表示 媒体、及び画像表示媒体に画像を形成するための画像形 成装置における対向配置された基板 (表示基板 14、非 表示基板16)間の空隙に封入し、実施例1~8及び比 較例1の画像表示媒体とした。このとき、白色粒子と、 黒色粒子又は青色粒子と、の配合比率(個数基準)とし ては、白色粒子:黒色粒子又は青色粒子=2:1となる ようにした。

【0100】(評価)得られた画像表示媒体及び画像形

#### -駆動電圧-

白色粒子20と黒色粒子(又は青色粒子)18とを質量 比2:1で混合した二粒子の所定量を封入した上記画像 表示媒体10の表示基板14の透明電極に直流電圧10 0 Vを印加すると、非表示基板 1 6 側にあった負極性に 帯電された白色粒子20の一部が電界の作用により表示 基板14側へ移動し初め、直流電圧(駆動電圧)を印加 すると表示基板14側へ多くの白色粒子20が移動して 表示濃度はほぼ飽和する。この時、正極性に帯電された 黒色粒子(又は青色粒子)18は非表示基板16側へ移 動する。このあと、電圧を 0 Vとしても、表示基板上の 粒子は移動せず、表示濃度に変化はなかった。このとき 印加する直流電圧を駆動電圧とし、この駆動電圧を表1 に示す。

#### 【0101】ー画像の長期安定性ー

上述のように、表示基板14-非表示基板16間に電圧 を印加して、所望の電界を粒子群に作用させることによ り、それぞれの粒子18、20は表示基板14-非表示 基板16間を移動する。印加する電圧の極性を切替える 基板16間を異なる方向へ移動し、電圧極性を繰り返し 切替えることにより表示基板14-非表示基板16間を 往復する。この過程で、それぞれの粒子18,20間、 及び、粒子18,20と表示基板14又は非表示基板1 6との間の衝突により、粒子18と粒子20とはそれぞ れ異なる極性に帯電する。黒色粒子(又は青色粒子)1 8は正極性に、白色粒子20は負極性に帯電して、表示 基板14-非表示基板16間の電界に従って互いに異な る方向へ移動し、電界を一方向へ固定すると、各粒子1 S K 5101に基づく測定により、耐光性に優れてい 50 8,20はそれぞれ表示基板14又は非表示基板16に

付着し、画像むらのない均一な高濃度、高コントラスト な画像が表示される。この電圧の極性切替えを1秒間隔 で5000サイクル、続いて0.1秒間隔で合計300 0サイクルまで合計8000サイクル繰り返した場合 の、電圧の極性切替えの前後それぞれの画像の反射濃度 を測定し、画像の長期安定性の官能評価を実施した。

25

【0102】ここで、画像の長期安定性の官能評価方法 は、電圧の極性切替えの前後それぞれの画像において、 20mm×20mmのパッチ内の5ヶ所を濃度測定計X

- Rite 4 0 4 で測定して、その 5 ヶ所の反射濃度の 平均値を画像毎に算出し、比較することで、判定基準と した。なお、この評価において、電圧の極性切替え前の 画像の平均反射濃度と、電圧の極性切替え後の画像の平 均反射濃度との差、つまり平均反射濃度の変動値が± 0.05以内であれば、画像の長期安定性は良好である と判定した。

[0103]

		白色粒子20	黒色又は骨色 粒子18	壓動電圧	平均反射濃度 の変動値
実施例1	表示粒子1	白色粒子一1	黑色粒子-1	200V	-0.03
実施例2	表示粒子2	白色粒子一2	黒色粒子一1	200∨	+0.03
実施例3	表示粒子3	白色粒子-1	黒色粒子-2	210V	-0.02
実施倒4	表示粒子4	白色粒子-2	黒色粒子-2	205V	+0.04
実施例5	表示粒子5	白色粒子-1	青色粒子-1	200V	+0.03
実施例6	表示粒子6	白色粒子-1	肯色粒子-2	200V	+0.03
実施例7	表示粒子7	白色粒子-1	青色粒子-3	200V	+0.02
実施例8	表示粒子B	白色粒子-1	青色粒子-4	200V	-0.04
比較例1	表示粒子9	白色粒子-3	黒色粒子-1	400V	-0.10

(14)

【0104】結果から、白色粒子20として本発明の表 示デバイス用粒子である白色粒子-1、白色粒子-2を 用いた実施例1及び2においては、駆動電圧が200V と低いことがわかる。この駆動電圧は、比較例1と比較 して約半分の値であった。また、平均反射濃度の変動値 が判定基準値よりも小さいため、表示画像の長期安定性 が良好であることが判明した。また、白色粒子20とし て本発明の表示デバイス用粒子である白色粒子-1、白 色粒子-2を用い、かつ、黒色粒子又は青色粒子18と 30 して本発明の表示デバイス用粒子である黒色粒子-2、 青色粒子-1~4を用いた実施例3~8においても、実 施例1及び2と同様に良好な結果が得られた。一方、表 示粒子として本発明の表示デバイス用粒子を用いていな い比較例1では、駆動電圧が400Vと高く、画像を形 成するために高い駆動電圧を要することが明らかとなっ た。また、平均反射濃度の変動値が判定基準値を超えて いるため、表示画像の長期安定性が低いことが判明し た。

【0105】また、上記実施例及び比較例を、第2~4 40 を示す図である。 の実施の形態に係る画像表示媒体及び画像表示装置に適 用しても同様な結果が得られた。

#### [0106]

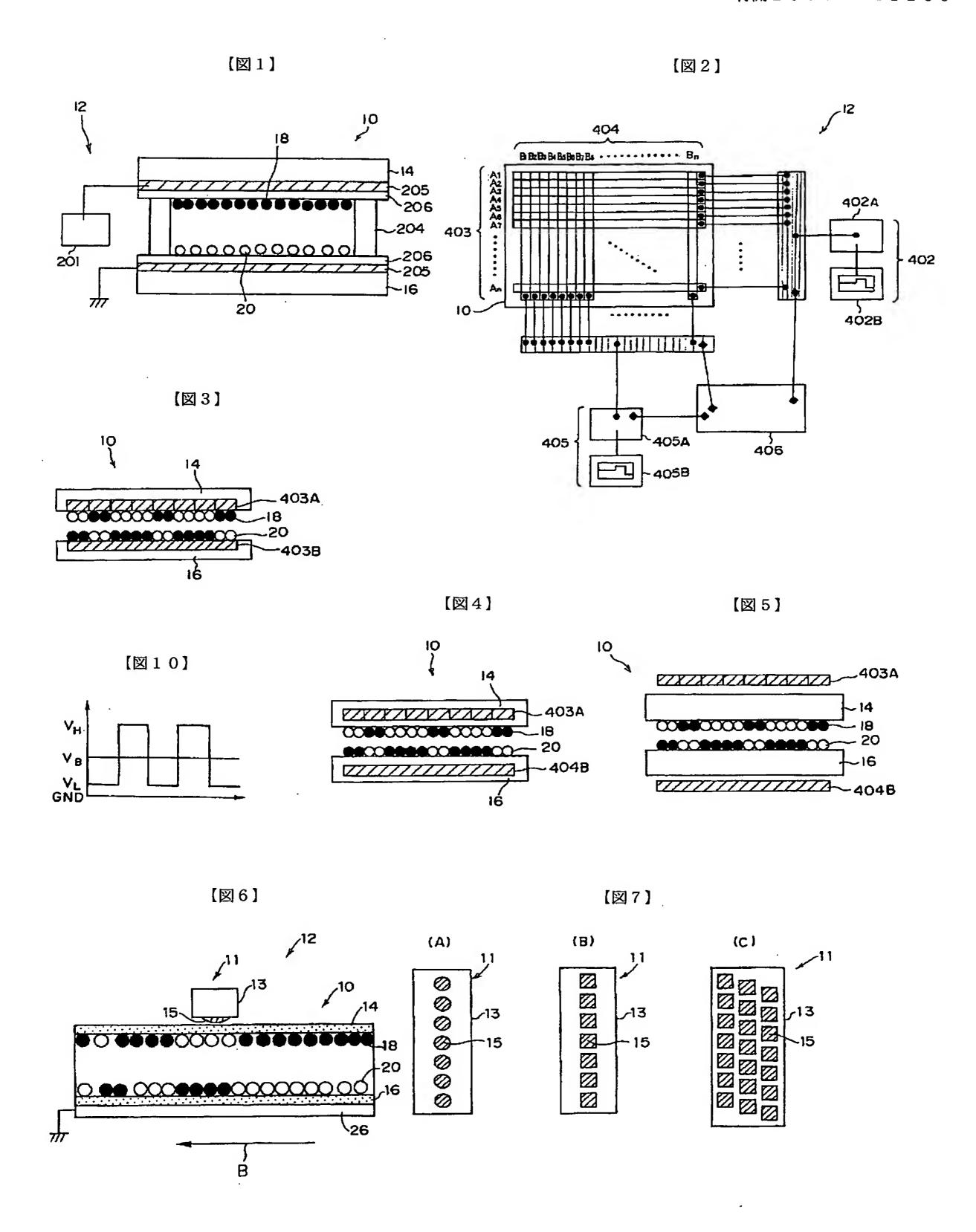
【発明の効果】以上、本発明によれば、粒子間の凝集 力、及び、比重が低減された表示デバイス用粒子を提供 することができる。また、本発明によれば、駆動電圧を 低く設定できると共に、外部からの衝撃及び長時間の静 置よっても長期に渡って安定な表示画像を確保すること のできる画像表示媒体、及びそれを用いた画像形成装置 を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

- 第1の実施の形態における画像形成装置の概 【図1】 略構成図である。
- 第2の実施の形態における画像形成装置の概 【図2】 略構成図である。
- 図2の任意の面での画像形成部の断面を示 【図3】 す。
- 図2の任意の面での画像形成部の断面を示 【図4】 す。
- 図2の任意の面での画像形成部の断面を示 【図5】 す。
- 第3の実施の形態における画像形成装置の概 略構成図である。
- 【図7】 印字電極の電極のパターンを示す図である。
- 【図8】 印字電極の概略構成図である。
- 【図9】 第4の実施の形態における画像形成装置の概 略構成図である。
- 【図10】 静電潜像担持体及び対向電極における電位

#### 【符号の説明】

- 10 画像表示媒体
- 印字電極 1 1
- 1 2 画像形成装置
- 14 表示基板
- 16 非表示基板
- 18 黒色粒子(又は青色粒子)
- 20 白色粒子
- 2 2 静電潜像形成部
- 50 24 静電潜像担持体



[図8]

17A

17B

21B

21B

13

